

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 51 446 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/386
C 12 N 9/98

②1 Aktenzeichen: 196 51 446.0
②2 Anmeldetag: 11. 12. 96
④3 Offenlegungstag: 18. 6. 98

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Paatz, Kathleen, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Rähse,
Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Pichler, Werner,
Dr., Kundel, AT; Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593
Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Umhüllte Enzymzubereitung mit verbesserter Löslichkeit

⑤7 Für staubfreie Enzymgranulate war ein Umhüllungssystem zu entwickeln, das bei gleichmäßigem Auftrag auf ein enzymhaltiges Granulat der oberflächlichen Zerstörung des Granulats entgegenwirkt, die Lagerstabilität des Enzyms durch schützende Umhüllung des gesamten Granulats erhöht, die Überdeckung eventueller Eigenfärbung des nicht umhüllten Enzymgranulats erlaubt, eventuell störenden Geruch des nicht umhüllten Granulats beseitigt und die Löslichkeit des umhüllten Granulats gewährleistet. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellung eines Enzymgranulats, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem, welches 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45°C bis 65°C und bis zu 20 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.

DE 196 51 446 A 1

DE 196 51 446 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 16 17 188 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marmerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DE 20 32 768 und den deutschen Auslegungsschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen beziehungsweise sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen, das entstandene Gemisch zu granulieren und gegebenenfalls das Granulat mit filmbildenden Polymeren und Farbstoffen zu umhüllen. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme desaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/07263 ist ein Enzyme enthaltendes Granulat bekannt, das aus einem wasserlöslichen oder -dispergierbaren Kern, der mit einem Vinylpolymer überzogen ist, besteht, auf dem sich eine Schicht aus Enzym und Vinylpolymer befindet, wobei das Granulat einen Außenüberzug aus Vinylpolymer aufweist. Der Außenüberzug kann auch Pigmente enthalten. Durch den Mehrschichtenaufbau ist ein derartiges Enzymgranulat jedoch relativ aufwendig in der Herstellung.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/02031 sind umhüllte Enzymgranulate bekannt, deren Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, welches 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45°C bis 65°C, bis zu 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält. Durch die Anwesenheit relativ hoher Mengen wasserunlöslichen Fettalkohols können derartige Enzymgranulate zu Rückstandsproblemen bei der Auflösung in Wasser führen, da die Anwesenheit des Emulgators oft nicht ausreicht, die organischen Anteile des Umhüllungssystems in Lösung zu bringen.

In der internationalen Patentanmeldung WO 93/07260 wird ein Herstellungsverfahren für staubfreie Enzymgranulate offenbart, welches das Aufsprühen einer Fermentationsbrühe auf ein hydratisierbares Trägermaterial, anschließendes Aufsprühen einer Lösung bestimmter Umhüllungsmaterialien, zu denen Fettsäureester, alkoxylierte Alkohole, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Zucker und Stärke gehören, und Verdampfen des Lösungsmittels umfaßt.

Die in den genannten Dokumenten eingesetzten Überzugsmassen für die äußerste Umhüllungsschicht werden normalerweise in Form einer wäßrigen Dispersion in einem Wirbelschichttrockner auf das Enzymgranulat aufgebracht. Dabei besteht zum einen die Gefahr der zumindest oberflächlichen Zerstörung der Granulate durch Staubbetrieb in der Wirbelschicht, was zu einem erhöhten Anteil an äußerst feinkörnigem Material im Enzymgranulat führt, welches für die Zumischung zu üblichen partikelförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln unbrauchbar ist, da es sich nicht homogen in der entstehenden Mischung verteilt und überdies enzymhaltiger Feinstaub zu allergenen Reaktionen beim Waschmittel-Anwender führen kann. Daher ist man bestrebt, den Feinkornanteil im Enzymgranulat so gering wie möglich zu halten, um möglichst wenig durch Aussieben oder Windsichten entfernen zu müssen. Zum anderen ist der Einsatz des Umhüllungsmaterials in gelöster Form nachteilig, da in einem separaten Schritt das auf das Enzymgranulat aufgebrachte Lösungsmittel wieder entfernt werden muß.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Umhüllungssystem zu entwickeln, das bei gleichmäßigem Auftrag auf ein enzymhaltiges Granulat der oberflächlichen Zerstörung des Granulats entgegenwirkt, die Lagerstabilität des Enzyms durch schützende Umhüllung des gesamten Granulats erhöht, die Überdeckung eventueller Eigenfärbung des nicht umhüllten Enzymgranulats erlaubt und eventuell störenden Geruch des nicht umhüllten Granulats, wahrscheinlich durch Verhinderung der Diffusion der Geruchsstoffe an die Enzymgranulatoberfläche, beseitigt.

Dies wurde erfindungsgemäß durch ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und organisches und/oder anorganisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die äußere Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, das 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis

50 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C und bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält, gelöst.

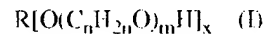
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße von 0,8 mm bis 1,4 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymflüssigkeit, die eine gegebenenfalls durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, gegebenenfalls Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aufbringt, das 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.

Unter wasserlöslichen Stoffen werden im Rahmen der vorliegenden Schrift Substanzen verstanden, die sich bei einer Temperatur von 30°C zu mindestens 50 g/l, insbesondere mindestens 80 g/l in Wasser lösen. Fettalkohole gehören demnach nicht zu den wasserlöslichen Stoffen.

Die Hauptkomponente des Überzugssystems, der wasserlösliche bei Raumtemperatur feste Stoffe wird insbesondere aus alkoxylierten Alkoholen, Fettsäuren, Fettsäureaniden und/oder Hydroxyfettsäureestern ausgewählt. Es handelt sich vorzugsweise um einen Alkohol, insbesondere einen primären linearen Alkohol, mit 16 bis 22 C-Atomen, der mit 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 Molequivalenten Äthylenoxid, insbesondere Äthylenoxid, verethert ist. Zu den genannten Alkoholen gehören insbesondere Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole entsprechender Kettenlänge, wobei wesentlich ist, daß die genannte alkoxylierte Alkoholkomponente einen Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C, insbesondere von 50°C bis 60°C aufweist, worunter hier die Temperatur verstanden werden soll, bei der beim Erwärmen 100% des Stoffs in flüssiger Form vorliegen. Alternativ oder zusätzlich zu den Alkoholethoxylaten können auch ethoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureanide und/oder Ethoxylierungsprodukte von Hydroxyfettsäureestern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, beispielsweise Ricinolsäureglycerid, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils vorzugsweise 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 beträgt, eingesetzt werden. Die Fettsäurekomponente der genannten Substanzen besitzt vorzugsweise 12 bis 22, insbesondere 16 bis 18 C-Atome. Zu den in diesem Zusammenhang bevorzugten Alkoxylaten gehören Ethoxylierungsprodukte mit sogenannter eingengter Homologenverteilung (nre, "narrow range ethoxylates"), wie sie gemäß dem Verfahren der europäischen Patentschrift EP 339426 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 erhalten werden. Gewünschtenfalls können die Ethoxygruppen in den genannten Alkoxylierungsprodukten zumindest teilweise durch Propoxygruppen ersetzt sein. Bei Einsatz von Stoffgemischen sind auch solche brauchbar, welche geringe Anteile, normalerweise unter 15 Gew.-% bezogen auf das Gemisch, an bei

Raumtemperatur flüssigen Anteilen enthalten, solange das gesamte Gemisch bei Raumtemperatur fest erscheint und einen Erstarrungspunkt im Bereich von 40°C bis 70°C, insbesondere von 50°C bis 60°C aufweist. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der beim Abkühlen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts erwärmten Materials eine Verfestigung eintritt. Er kann mit Hilfe eines rotierenden Thermometers nach dem Verfahren der DIN ISO 2207 bestimmt werden. Für das erfindungsgemäße Herstellverfahren besonders geeignet sind Substanzen, welche in Abmischung mit den übrigen Komponenten des Umhüllungssystems eine möglichst homogene, bei Temperaturen bis zu 120°C versprühbare Schmelze ergeben. Als Anhaltspunkt kann in diesem Zusammenhang dienen, daß Flüssigkeiten mit Viskositäten bis zu etwa 500 mPa · s bei den genannten Temperaturen in der Regel problemlos mittels dafür vorgesehener Vorrichtungen, wie zum Beispiel aus der deutschen Patentanmeldung 196 44 244.3 bekannt, versprüht und auf Enzymgranulate aufgebracht werden können.

Vorzugsweise sind als zusätzliche Komponente des Umhüllungsmaterials geringe Mengen, bevorzugt 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% einer Verbindung gemäß allgemeiner Formel I,



in der R einen organischen Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen, n 2 oder 3, m 1 bis 15 und x 2 oder 3 bedeutet, enthalten. Derartige Komponenten können in bekannter Weise durch Umsetzung von Alkoholen $R[OH]_x$ mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden und können Teil des oben erwähnten bei Raumtemperatur flüssigen Anteils sein. Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I gehören solche, in denen sowohl Ethoxygruppen (n=2) als auch 1,2-Propoxygruppen (n=3) enthalten sind, wobei die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 10 und die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 5 beträgt. Unter diesen werden solche bevorzugt eingesetzt, bei deren Herstellung der genannte Alkohol zuerst mit Propylenoxid und anschließend mit Äthylenoxid umgesetzt worden ist. Zu den bevorzugten Alkoholen $R[OH]_x$ gehören 1,6-Hexylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Umhüllungsmaterialsystem um eine Mischung aus 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserunlöslichem anorganischem Pigment, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% obengenannter ethoxylierter Fettsäure, 15 Gew.-% bis 77 Gew.-%, insbesondere 27 Gew.-% bis 71 Gew.-% obengenanntem ethoxyliertem Fettalkohol und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Verbindung nach allgemeiner Formel I.

Zu den wasserunlöslichen anorganischen Pigmenten, mit denen eventuelle störende Färbungen des Enzymgranulats überdeckt werden können, gehören beispielsweise Calciumcarbonat, Titandioxid, welches in Rutil- oder Anatase-Kristallmodifikation vorliegen kann, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Lithopone (Zinksulfid-Bariumsulfat), Kaolin, Kreide, Talkum und/oder Glimmer. Diese liegen in so feinteiliger Form vor, daß sie in einer Schmelze der übrigen Bestandteile des Überzugssystems dispergiert werden können. Üblicherweise liegt die mittlere Teilchengröße derartiger Pigmente im Bereich von 0,004 µm bis 50 µm. Auch der Einsatz von mit Dispergiemitteln oberflä-

chenmodifizierten Pigmenten ist möglich. Vorzugsweise wird mit Al-, Si-, Zr- oder Polyol-Verbindungen oberflächenmodifiziertes Titandioxidpigment, insbesondere in Rutilform, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen Kronos® 2132 (Fa. Kronos-Titan) oder Hombitan® R 522 (Sachtleben Chemie GmbH) vertrieben wird, eingesetzt. Brauchbar sind auch die Tiona® RLL-, AG- beziehungsweise VC-Typen der Fa. Solvay sowie die Bayertitan® RD-, R-KB- und AZ-Typen der Fa. Bayer AG.

Als weitere Komponente des Überzugssystems kommen Rieselfähigkeitsverbesserer in Frage. Darunter sollen Wirkstoffe verstanden werden, deren Abwesenheit zu einer Verschlechterung der Rieselfähigkeit des umhüllten Granulats führt. Brauchbar sind zum Beispiel Aluminiumsilikate, Zeolith, Natriumsilikate oder Kieselsäuren, die in feinteiliger Form zum Aufbringen auf das Enzymgranulat homogen mit den übrigen Bestandteilen des Umhüllungssystems vermischt werden oder separat nach Aufbringen der übrigen Bestandteile des Umhüllungssystems aufgebracht werden können.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von Bacillus-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Konfektierung von sehr aktiven Proteasen, die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannt sind, angewendet werden, weil deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oft Probleme bereitet und erfindungsgemäß die Entstehung unerwünschter Enzymstäube vermieden wird. Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Als Trägermaterialien für das Enzym sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch eingesetzt, das in Wasser quellfähige Stärke sowie gegebenenfalls Getreidemehl, Cellulosepulver und/oder Alkalicarbonat enthält.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten.

Bei dem gegebenenfalls enthaltenen Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahltes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahltem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen bis zu 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate enthalten als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Höher substituierte Carboxymethylcellulose, mit Substitutionsgraden bis zu 3, ist in dem Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise nicht enthalten.

Auch phosphatierte, gegebenenfalls teilhydrolysierte Stärken kommen als Granulierhilfsmittel in Frage. Unter phosphatierter Stärke wird ein Stärkederivat verstanden, bei der Hydroxylgruppen der Stärke-Anhydroglucoseeinheiten durch die Gruppe $-O-P(O)(OH)_2$ oder deren wasserlösliche Salze, insbesondere Alkalisalze wie Natrium- und/oder Kaliumsalze, ersetzt sind. Unter dem mittleren Phosphatierungsgrad der Stärke ist die Zahl der veresterten, eine Phosphatgruppe tragenden Sauerstoffatome pro Saccharid-Monomer der Stärke gemittelt über alle Saccharid-Einheiten zu verstehen. Der mittlere Phosphatierungsgrad bei vorzugsweise eingesetzten phosphatierten Stärken liegt im Bereich von 1,5 bis 2,5, da besonders bei deren Einsatz viel geringere Mengen erforderlich sind, um eine bestimmte Granulatfestigkeit zu erreichen, als bei Einsatz von Carboxymethylcellulose. Unter teilhydrolysierten Stärken sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Oligo- beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten verstanden werden, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durch partielle Hydrolyse von Stärke zugänglich sind. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 440 bis 500 000. Bevorzugt sind Polysaccharide mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die

reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind nach Phosphatierung sowohl Maltodextrine (DE 3–20) und Trockenglukosesimpe (DE 20–37) als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren mittleren Molmassen im Bereich von etwa 2 000 bis 30 000. Bezogen auf fertiges Granulat sind Gehalte von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% phosphatierter Stärke bevorzugt.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden können. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuum-eindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt. Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine

Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 mm bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,0 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit dem Überzugssystem gemäß der Erfindung umhüllt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkleinerer verlassenden zylindrischen Partikel vor dem Umhüllen zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik verbreitet und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35°C bis 50°C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42°C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesantes Granulat, getrocknet, falls sie zuvor höhere Wassergehalte aufwiesen.

Anstatt, nach oder vorzugsweise während der Trocknung wird das Überzugssystem gemäß der Erfindung als äußere Umhüllung aufgebracht. In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Überzugssystem, gegebenenfalls unter Kühlung, als erwärmte, bei einer Temperatur von 5°C bis 45°C über dem Schnelzpunkt der bei Raumtemperatur festen organischen wasserlöslichen Komponente vorliegende Flüssigkeit auf das Extrudat aufgebracht. Vorzugsweise bringt man, bezogen auf fertiges Granulat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Überzugssystems als äußere Umhüllungsschicht auf das enzymhaltige Extrudat auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, gleichmäßig umhüllten und staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches und vollständiges Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100% ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25°C frei.

Das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vernischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,8 mm bis 1,2 mm auf. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höch-

stens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 mm bis 1,6 mm.

Beispiele

Beispiel 1

Ein nach der Fermentation gewonnener Erntebrei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschrieben, mit 75 000 Proteaseeinheiten pro g (PE/g) wurde nach der Entfernung der Fermentationsrückstände durch Dekantieren und Mikrofiltration in einer Ultrafiltrationsanlage aufkonzentriert. Nach der weiteren Aufkonzentrierung mittels Vakuumneindampfung enthielt die wäßrige Enzymsuspension 700 000 PE/g. Dieses Proteasekonzentrat wurde mit Zuschlagstoffen (6 Gew.-% Saccharose, 4 Gew.-% Cellulose, 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65–0,75, 16 Gew.-% Weizenmehl, 36 Gew.-% Maisstärke und 3 Gew.-% Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht 2000, Mengenangaben jeweils bezogen auf entstehendes Gemisch) vermischt, homogenisiert und anschließend in einem Extruder mit Schneidevorrichtung in Granulate überführt. Der Lochdurchmesser der Lochplatte des Extruders betrug 0,85 mm. Das Verhältnis von Länge zu Dicke des Granulatkorns lag bei 1. Nach der Verrundung und Trocknung der Granulate wurden die Partikel mit Teilchengröße kleiner 0,4 mm und größer 1,6 mm abgesiebt. Die Kornfraktion zwischen 0,4 mm und 1,6 mm wurde in einem Rotorgranulator des Typs GPCG-5 der Fa. Glatt mit einer Coatingschicht überzogen, wobei eine Coatingschmelze aus 70 Gew.-% 80-fach ethoxyliertem $C_{16/18}$ -Fettalkohol (Lutensol® AT 80; Hersteller BASF) und 30 Gew.-% Titandioxid zum Einsatz kam. 16 Gew.-%, bezogen auf entstehendes Enzymgranulat, der bei 120°C gehaltenen Schmelze wurden auf das Enzymgranulat unter folgenden Betriebsbedingungen aufgesprüht:

Einsatzmenge an Enzymgranulat: 10 kg

Zulufttemperatur: 40°C

Produkttemperatur: 42°C

Ablufttemperatur: 41°C

Luftmenge: 150 m³/h

Rotor: 260 Umdrehungen/Minute

Zweistoffdüse-Sprühlufttemperatur: 120°C

Dosierate für Coatingschmelze: 50 g/Minute.

Das Coatingmaterial bildete auf der Granulatoberfläche einen gleichmäßigen, unporösen Film aus. Zur Bestimmung des Staubabriebes wurden 60 g des so hergestellten Granulats P1 in eine Wirbelschicht gegeben. Die Abluft der Wirbelschicht strömte durch einen Filter. Die nach 40 Minuten Verweilzeit des Enzymgranulats unter diesen Bedingungen aufgefangene Staubmenge entspricht der Staubabriebmenge. Im vorliegenden Fall war der Staubabrieb mit unter 10 mg pro Filter vernachlässigbar gering.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei nun eine Coatingschmelze bestehend aus 20 Gew.-% Titandioxid, 48 Gew.-% 80-fach ethoxyliertem $C_{16/18}$ -Fettalkohol, 25 Gew.-% 80-fach ethoxylierter $C_{16/18}$ -Fettsäure und 7 Gew.-% Trimethylpropan, das mit 3 Äquivalenten Propylenoxid und 7 Äquivalenten Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden war, zum Einsatz kam. Auch hierbei erhielt man ein Granulat (P2) mit vernachlässigbar geringem Staubabrieb.

Beispiel 3

Zur Bestimmung des rückstandsfreien Auflörens der Enzymgranulate wurden 1000 ml Wasser (16°dH, bei 30°C temperiert) in ein 2000 ml-Becherglas (hohe Form) gegeben, ein Laborrührer mit Propellerrührkopf wurde 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert fixiert und mit 800 Umdrehungen pro Minute in Bewegung gesetzt. 8 g des zu testenden Granulats wurden eingestreut und 90 Sekunden gerührt. Anschließend wurde die im Becherglas befindliche Flüssigkeit durch ein Sieb (Maschenweite 0,2 mm) mit bekanntem Gewicht gegossen, das Becherglas mit möglichst wenig kaltem Wasser nachgespült und das Sieb nach Trocknen bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz ausgewogen. Es ergaben sich die in Tabelle 2 angegebenen Siebrückstände in (Doppelbestimmung), wobei neben den erfindungsgemäßen Granulaten P1 und P2 zum Vergleich ein Enzymgranulat V1 des Standes der Technik, welches mit der gleichen Menge Coatingmaterial, die aber aus 78 Gew.-% C_{18} -Fettalkohol, 4% 40-fach ethoxyliertem $C_{16/18}$ -Fettalkohol und 18 Gew.-% Titandioxid bestand, getestet wurde.

Tabelle 2: Siebrückstände der Enzymgranulate

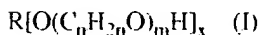
Enzymgranulat	Siebrückstand [Gew.-%]
P1	2,5
P2	2,5
V1	96,0

Patentansprüche

1. Für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht, welches **dadurch gekennzeichnet** ist, daß die äußere Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, das 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C und bis zu 20 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.
2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungssystem 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% des bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoffes enthält.
3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungssystem 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment enthält.
4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungssystem bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der bei Raumtemperatur feste wasserlösliche Stoff ein mit durchschnittlich 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 Molequivalenten Ethylenoxid veretherter primärer linearer gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 16 bis 22 C-Atomen, eine ethoxylierte Fettsäure, ein ethoxyliertes Fettsäureamid, ein Ethoxylierungsprodukt von Hydroxyfettsäureestern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils insbesondere 45 bis 120 beträgt, oder ein Gemisch aus die-

sen ist.

6. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Komponente des Umhüllungsmaterials geringe Mengen einer Verbindung gemäß allgemeiner Formel I.



in der R einen organischen Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen, n 2 oder 3, m 1 bis 15 und x 2 oder 3 bedeutet, enthalten sind.

7. Enzymgranulat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen gemäß Formel I durch Umsetzung von Alkoholen $R[OH]_x$ mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden und in ihnen sowohl Ethoxygruppen (n=2) als auch 1,2-Propoxygruppen (n=3) enthalten sind, wobei die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 10 und die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 5 beträgt.

8. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungssystem eine Mischung aus 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserunlöslichem anorganischem Pigment, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% ethoxylierter Fettsäure, 15 Gew.-% bis 77 Gew.-%, insbesondere 27 Gew.-% bis 71 Gew.-% ethoxyliertem Fettalkohol und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Verbindung nach allgemeiner Formel I ist.

9. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsschicht als anorganisches Pigment Calciumcarbonat, Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Kaolin, Kreide, Talkum und/oder Glimmer enthält.

10. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase enthält.

11. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße von 0,8 mm bis 1,4 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer wäßrigen Enzymflüssigkeit mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rindiergerät und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aufbringt, das 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymflüssigkeit eine gege-

benenfalls durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf fertiges Granulat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Überzugssystems als äußere Umhüllungsschicht auf das enzymhaltige Extrudat aufbringt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Überzugssystem als Flüssigkeit, die bei einer Temperatur von 5°C bis 45°C über dem Schmelzpunkt des bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoffes vorliegt, auf das Extrudat aufbringt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungssystem eine Mischung aus 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserunlöslichem anorganischem Pigment, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% ethoxylierter Fettsäure, 15 Gew.-% bis 77 Gew.-%, insbesondere 27 Gew.-% bis 71 Gew.-% ethoxyliertem Fettalkohol und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Verbindung nach allgemeiner Formel I ist.

17. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE 19,651,446

Translated from German by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 282-64764

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Patent No. 196 51 446 A1

(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁶:

C 11 D 3/386

C 12 N 9/98

Application No.:

P 196 51 446.0

Application Date:

December 11, 1996

Publication Date:

June 18, 1998

ENCAPSULATED ENZYME PREPARATION WITH IMPROVED SOLUBILITY

Inventors:

Kathleen Paatz
40589 Düsseldorf, DEWilfried Rähse
40589 Düsseldorf, DEWerner Pichler
Kundel, ATBeatrix, Kottwitz
40593 Düsseldorf, DE

Applicant:

Henkel KGaA,
40589 Düsseldorf, DE

The following information is based on the documents
submitted by the applicant.

Abstract

An encapsulation system was to be developed for dust-free enzyme granulates which, by uniform application onto an enzyme containing granulate, counteracts the surficial destruction of the granulate, increases the storage stability of the enzyme by a protective encapsulation of the entire granulate, permits masking of intrinsic coloration of the unencapsulated enzyme granulate, possibly removes the offensive odor of the unencapsulated granulate, and assures the solubility of the encapsulated granulate. This was substantially attained by making available an enzyme granulate containing enzyme and inorganic and/or organic carrier material and a uniform pigment containing encapsulating layer of an encapsulating system that contains 5-70 wt% finely particulate inorganic water-insoluble pigment, 45-90 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature with a melting point in the range of 45-65°C, and up to 20 wt% pourability improving agent.

Description

The present invention pertains to an enzyme granulate, a process for its preparation, and use of the granulate in powdered detergents and cleaning agents.

Enzymes, especially proteases, find a large application in detergents, detergent aids, and cleaning agents. The enzymes are usually not used as concentrates but as mixtures with diluting and carrier materials. If such enzyme preparations are mixed into conventional detergents, there can be substantial degradation of the enzyme activity during storage, especially if bleaching

compounds are present. Application of the enzyme to carrier salts with concurrent granulation, as per German Patent No. 16 17 190 Offenlegungsschrift or by adhesion to nonionic surfactants as per German Patent No. 16 17 188 Offenlegungsschrift does not lead to notable improvement in the storage stability since the sensitive enzymes in such mixtures are generally found on the surface of the carrier substance. Although the storage stability of the enzymes can be substantially increased, if the enzymes are enclosed by the carrier material or are embedded therein and are subsequently converted into the desired particulate form by extruding, pressing, and Marumerizing into the desired particulate form such as in, for example, German Patent No. 16 17 232, German Patent No. 20 32 768 Offenlegungsschrift, and German Patent Nos. 21 37 042 and 21 37 043 Offenlegungsschriften. However, such enzyme preparations have inadequate dissolving properties. The undissolved particles can become entrained in laundered goods and contaminate it, or they are transferred to the wastewater without being used. Although embedding agents known from German Patent No. 18 03 099 Offenlegungsschrift consisting of a mixture of solid acids or acid salts, carbonates or bicarbonates dissolve upon addition of water which improves the dissolving capability, they are, in turn, very sensitive to moisture and thus require additional protective measures.

From European Patent No. 168 526, enzyme granulates are known that contain starch, zeolite, and water-soluble granulating aids swelling in water. In that document, a preparation process is proposed for such formulations which consists essentially of concentrating a fermenter solution that has been freed of insoluble components, mixing it with the additives, granulating

the mixture obtained, and possibly coating the granulate with film forming polymers and dyes. The process with the additive mixture proposed there is advantageously done with fermentation solutions that have been concentrated to a relatively high solids content, for example 55 wt%. However, the granulates prepared in this manner have such a high dissolution or decomposition rate under washing conditions that the granulate is already partly decomposed relatively quickly during storage and the enzymes are deactivated.

From International Patent Application No. 92/11347, enzyme granulates for use in powdered detergents and cleaning agents contain 2-20 wt% enzyme, 10-50 wt% starch with swelling capacity, 5-50 wt% water-soluble organic polymers as granulating aid, 10-35 wt% cereal flour, and 3-12 wt% water. Due to such additives, processing of the enzyme is possible without substantial activity losses.

From International Patent Application No. 93/07263, an enzyme containing granulate consists of a water solubility or dispersible core which is coated with a vinyl polymer on which there is a layer of enzyme and vinyl polymer, wherein the granulate has an outer coating of vinyl polymer. The outer coating can also contain pigments. However, due to the multilayer structure, such an enzyme granulate is relatively expensive to produce.

From International Patent Application No. 95/02031, encapsulated enzyme granulates are known whose encapsulating coating consists of an encapsulating system containing 30-50 wt% finely particulate inorganic pigments, 45-60 wt% of an alcohol that is solid at room temperature with a melting point in the range of 45-65°C, up to 15 wt% emulsifier for the alcohol, up to

5 wt% dispersant for the pigment, and up to 3 wt% water. Due to the presence of relatively large amounts of water-insoluble fatty alcohols, such enzyme granulates during dissolution in water can lead to residue problems since the presence of the emulsifier is often inadequate to dissolve the organic parts of the encapsulation system.

From International Patent Application No.93/07260, a preparation process is disclosed for a dust-free enzyme granulate, which comprises spray application of a fermentation broth onto a hydrated carrier substance, and a subsequent spray application of a solution with certain encapsulating materials including fatty acid esters, alkoxyated alcohols, propylvinyl alcohol, polyethylene glycol, sugar, and starch, and evaporation of the solvent.

The encapsulating mass used in the documents indicated for the outer encapsulating layer are normally applied to the enzyme granulate in the form of an aqueous dispersion in a fluidized bed dryer. In this, there is the danger of at least surface destruction of the granulate by dust abrasion in the fluidized bed that can lead to an increased proportion of extremely finely particulate material in the enzyme granulate which is not usable in conventional powdered detergents or cleaning agents since it does not distribute itself homogeneously in the resulting mixture, and moreover, enzyme-containing fine dust can lead to allergic reactions by the user of the detergents. For this reason, one strives to maintain the proportion of fine particles in the enzyme granulate as low as possible so as to have to remove as little as possible by screening or air separation. Moreover, the use of encapsulating materials in dissolved form is

disadvantageous since the solvent applied to the enzyme granulate has to be removed again in a separate step.

It was therefore the goal to develop an encapsulating system that, upon uniform application to an enzyme-containing granulate, counteracts the surface destruction of the granulate, increases the storage stability of the enzyme by encapsulation of the entire granulate, permits masking of possible intrinsic color in the unencapsulated enzyme granulate and the possible odor of the unencapsulated granulate, probably by preventing diffusion of odorous substance to the surface of the enzyme granulate.

This was attained by the invention with a granulate suitable for incorporating into especially powdered detergents or cleaning agents that contain enzymes and organic and/or inorganic carrier material; and a uniform outer, pigment-containing encapsulating layer, which is characterized by the fact that the outer encapsulating layer consists of an encapsulating system that contains 5-70 wt%, especially 10-50 wt% finely particulate inorganic water-insoluble pigment, 45-90 wt%, especially 50-85 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature with a melting point in the range of 40-70°C, and up to 20 wt%, preferably up to 10 wt%, and especially 1-5 wt% pourability improving agent.

The invention additionally pertains to a process for preparation of an enzyme granulate that is suitable for incorporation into powdered detergents or cleaning agents with an average particle size of 0.8-1.4 mm by extruding an enzyme premixture formed by mixing an aqueous enzyme liquid, which can be a concentrated fermentation broth, possibly freed of insoluble components by microfiltration, with an inorganic or organic carrier substance as additive, spherodization of the extrudate in

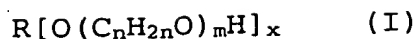
a pelletizer, possible drying, and application in a fluidized bed of extrudate of an outer encapsulating layer of a coating system containing 5-70 wt%, especially 10-50 wt% finely particulate inorganic water-insoluble pigment, 45-90 wt%, especially 50-85 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature with a melting point in the range of 40-70°C, and up to 20 wt%, especially 1-5 wt% pourability improving agent.

Within the frame of the present document, water-soluble materials are considered to be substances that dissolve in water to the extent of at least 50 g/L, especially at least 80 g/L, at a temperature of 30°C. According to this, fatty alcohols do not belong to the water-soluble substances.

The main component of the coating system, i.e., of water-soluble substances that are solid at room temperature, is selected from alkoxyated alcohols, fatty acids, fatty acid amides, and/or hydroxy fatty acid esters. This means preferably an alcohol, especially a primary linear alcohol with 16-22 C atoms which has been etherified with 45-120, especially 60-110 mole equivalents of alkylene oxide, especially ethylene oxide. The indicated alcohols include especially stearyl alcohol, arachidyl alcohol, behenyl alcohol, and mono to triply unsaturated alcohols of appropriate chain length, wherein it is essential that the indicated alkoxyated alcohol component have a melting point in the range of 40-70°C, especially 50-60°C, which is to be understood here as that temperature at which, upon heating, 100% of the substance is present in liquid form. Alternatively or in addition to the alcohol ethoxylates, ethoxylated fatty acids, ethoxylated fatty acid amides, and/or ethoxylation products of hydroxy fatty acid esters with 1-6 C atoms in the alcohol part of the ester, for example ricinoleic

acid, in which the degree of ethoxylation is preferably 45-120, especially 60-110, can also be used in each case. The fatty acid component of the indicated substances preferably has 12-22, especially 16-18, C atoms. The alkoxylates preferred in this connection include ethoxylation products with so-called narrow homologen distribution (NRE "narrow range ethoxylates") as they are obtained by the process of European Patent No. 339426 or International Patent Application No. 90/13533. If desired, the ethoxy groups of the indicated alkoxylation products can be replaced, at least in part, by propoxy groups. In using substance mixtures, those are also usable that contain small amounts, normally less than 15 wt%, based on the mixture, of proportions that are liquid at room temperature, as long as the overall mixture is solid at room temperature and has a solidification point in the range of 40-70°C, especially 50-60°C. The solidification point is the temperature at which solidification commences when cooling to a temperature above the melting point of the material. It can be determined with the aid of a rotating thermometer by the method of DIN/ISO 2207. Especially suited for the preparation process of the invention are substances that upon mixing with the remaining components of the encapsulating system, produce a melt that is as homogeneous as possible and can be sprayed at temperatures up to 120°C. As a guideline in this connection, it should be remembered that at the indicated temperatures, liquids with viscosities up to 500 mPa.s can be sprayed and applied onto enzyme granulates without difficulty with equipment designed for this, such as is known, for example, from German Patent Application 196 44 244.3.

Small amounts, preferably 3-10 wt%, especially 4-8 wt%, of a compound of general Formula I



in which R is an organic group with 3-12 C atoms, especially 4-10 C atoms, n is 2 or 3, m is 1-15, and x is 2 or 3, are advantageously used as additional components of the encapsulating material. Such components can be prepared in a known manner by reaction of alcohols $R(OH)_x$ with ethylene oxide and/or propylene oxide and can constitute a part of the above-indicated proportion that is liquid at room temperature. Included among the preferred compounds of general Formula I are those in which both ethoxy groups ($n = 2$) as well as 1,2-propoxy groups ($n = 3$) are contained, wherein the average number of ethoxy groups per hydroxyl group of the alcohol $R(OH)_x$ is preferably up to 10 and the average number of propoxy groups per hydroxyl group of the alcohol $R(OH)_x$ is preferably up to 5. Of these, preferably those are used in which, during preparation, the indicated alcohol was reacted first with propylene oxide and then with ethylene oxide. The preferred alcohols $R(OH)_x$ include 1,6-hexylene glycol, glycerin, and trimethylolpropane.

In a preferred embodiment of the invention, the encapsulating material system is a mixture of 10-35 wt% water-insoluble inorganic pigment, 10-40 wt%, especially 15-30 wt% of the above-indicated ethoxylated fatty acid, 15-77 wt%, especially 27-71 wt%, of the above-indicated ethoxylated fatty alcohol, and 3-10 wt%, especially 4-8 wt% of the compound of general Formula I.

Water-insoluble inorganic pigments with which possibly offensive coloration of the enzyme granulate can be masked can include, for example, calcium carbonate, titanium dioxide (which

can be present in the rutile or anatase crystalline form), zinc oxide, zinc sulfide, white lead (basic lead carbonate), barium sulfate, aluminum hydroxide, antimony oxide, lithopone (zinc sulfide-barium sulfate), kaolin, chalk, talc, and/or mica. These are present in such a finely particulate form that they can be dispersed into a melt of the remaining components of the coating system. Usually, the average particle size of such pigments is in the range of 0.004-50 μm . The use of pigments that are surface-modified with dispersants is also possible. Preferably titanium dioxide pigments, especially in the rutile form, that have been surface-modified with Al, Si, Zr or polyol compounds can be used as they are marketed, for example, under the trade name Kronos® 2132 (Kronos-Titan Co.) or Hombitan® R 522 (Sachtleben Chemie GmbH). Also usable are the Tiona® RLL, AG, or VC types from Solvay Co. as well as Bayertitan® RD, R-KB, and AZ types from Bayer AG.

As additional components of the encapsulating system, pourability improvers can be considered. These are considered to be active substances whose absence leads to worsening of the pourability of the encapsulated granulate. Useful are, for example, aluminum silicates, zeolites, sodium silicates, or silica which are mixed in finely particulate form with the other components of the encapsulating system for application to the enzyme granulate; or they can be applied separately after application of the other components of the encapsulating system.

As enzymes, primarily proteases, lipases, amylases, and/or cellulases recovered from microorganisms such as bacteria or fungi can be considered, wherein proteases produced by *Bacillus* species as well as mixtures thereof with amylases are preferred. They are recovered in a known manner from suitable microorganisms

by fermentation processes that are described, for example in German Patent Nos. 19 40 488, 20 44 161, 22 01 803, and 21 21 397, US Patent Nos. 3 632 957 and 4 264 738, as well as European Patent Application No. 006 638. The process of the invention can be especially advantageously used for preparing assembly ready-to-use, very active proteases as they are known, for example, from International Patent Application No. 91/2792 because of their storage stable incorporation into detergents and cleaning agents often presents problems and, according to the invention, the formation of undesired enzyme dust is avoided. The enzymes are contained in the granulates of the invention preferably in amounts of 4-20 wt%. In case the enzyme granulate of the invention is a protease-containing formulation, the protease activity is preferably 150000 protease units (PU, determined by the method described in Tenside 7 (1970), p. 125) to 350000 PU, especially 160000 PU to 300000 PU per gram of enzyme granulate.

As carrier material for the enzyme, in principle all organic or inorganic powdered substances can be used that do not destroy or deactivate, or do so only to a tolerable extent, the enzymes, and which are stable under granulation conditions. Such substances include, for example, starch, cereal flour, cellulose powder, alkali aluminosilicate especially zeolites, layered silicates for example bentonite or smectite, and water-soluble inorganic salts for example alkali chloride, alkali sulfate, alkali carbonate, or alkali acetate, wherein sodium or potassium are the preferred alkali metals. Preferably a carrier material mixture is used that contains water in a swellable starch as well as possibly cereal flour, cellulose powder, and/or alkali carbonate.

The water-swellable starch is preferably corn starch, rice starch, potato starch or mixtures thereof, wherein the use of corn starch is especially preferred. Swellable starch is preferably contained in the enzyme granulates of the invention in amounts of 20-50 wt%, especially 25-45 wt%.

The cereal flour that is possibly included is especially a product that can be produced from wheat, rye, barley, or oats or is a mixture of these flours wherein whole grain flour is preferred. In this, whole grain flour is understood to be incompletely milled flour that was prepared from whole, unhulled kernels and at least primarily consists of such a product wherein the rest consists of fully milled flour or starch. Preferably commercial wheat flour qualities such as Type 450 or Type 550 are used. Cereal types leading to flour products of the above-indicated swellable starches can also be used if attention is paid to the fact that the flour is prepared from whole kernels. As is well known, the flour component of the additive mixture produces a substantial reduction in the odor of the enzyme preparation which is far superior to odor reduction by incorporation of equal amounts of appropriate types of starch. Such cereal flour is preferably contained in the enzyme granulates of the invention in amounts up to 35 wt%, especially 15-25 wt%.

As additional components of the carrier material, the enzyme granulates of the invention contain preferably 1-50 wt%, especially 5-25 wt%, based on the total granulate, of a granulating aid system that contains alkali carboxymethylcellulose with degrees of substitution of 0.5-1 and polyethylene glycol and/or alkylpolyethoxylate. This granulating aid system preferably contains 0.5-5 wt%, in each case based on

the finished enzyme granulate, alkali carboxymethylcellulose with degrees of substitution of 0.5-1 and up to 3 wt% polyethylene glycol and/or alkylpolyethoxylate, wherein it is especially preferred that it contain at least 0.5 wt%, especially 0.8-2 wt% polyethylene glycol with an average molecular mass below 1000 and/or alkylpolyethoxylate with at least 30 ethoxy groups in case more than 2 wt% alkali carboxymethylcellulose is contained therein. More highly substituted carboxymethylcellulose with degrees of substitution up to 3 is preferably not contained in the granulating aid system.

Phosphated, possibly partially hydrolyzed starches can also be considered as granulating aids. Phosphated starches are understood to be starch derivatives in which the hydroxyl groups of the anhydroglucose units of the starch have been replaced by the $-O-P-(O)(OH)_2$ group or its water-soluble salts, especially alkali salts such as sodium and/or potassium salts. The average degree of phosphating of the starch is understood to be the number of esterified, phosphate group carrying oxygen atoms per saccharide monomer of the starch averaged over all the saccharide units. The average degree of phosphating of the phosphated starches that are preferably used is in the range of 1.5-2.5 since in using these, much lesser amounts are required to attain a certain granulate strength than when using carboxymethylcellulose. Partially hydrolyzed starches are understood within the frame of the present invention to be oligomers or polymers of carbohydrates that can be obtained by partial hydrolysis of starch by conventional acid- or enzyme catalyzed processes. Preferably hydrolysis products are involved with an average molecular mass in the range of 440-500,000. Preferred are polysaccharides with a dextrose equivalent (DE) in

the range of 0.5-40, especially 2-30, wherein DE is a conventional measure for the reducing effect of a polysaccharide compared to dextrose which has a DE of 100. Usable after phosphating are both maltodextrins (DE 3-20) and dried glucose syrup (DE 20-37) as well as so-called yellow dextrans and white dextrans with a higher-average molecular mass in the range of 2000-30000. Based on the finished granulate, a content of 0.1-20 wt%, especially 0.5-15 wt% phosphated starch is preferred.

As additional components of the granulating aid system, possibly additional cellulose or starch ethers can be contained such as carboxymethylstarch, methylcellulose, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose, as well as appropriate mixed ethers of cellulose, gelatin, casein, tragacanth, maltodextrin, saccharose, invert sugar, glucose syrup, or other oligomers or polymers of natural or synthetic origin that are easily soluble or dispersible in water. Usable synthetic water-soluble polymers are polyacrylates, polymethacrylates, copolymers of acrylic acid with maleic acid or vinyl group containing compounds; additionally, polyvinyl alcohol, partially saponified polyvinyl acetate, and polyvinylpyrrolidone. Insofar as the above-indicated compounds are ones with free carboxyl groups, they are normally present in the form of their alkali salts, especially their sodium salts. Such additional granulating aids can be contained in the enzyme granulates of the invention in amounts up to 10 wt%, especially 0.5-8 wt%. Although higher molecular weight polyethylene glycols, that is, those with an average molecular weight more than 1000, are usable as synthetic water-soluble polymers with a dust-binding effect, but specifically the higher molecular weight polyethylene glycols produce an undesired increase in the

dissolution time that is needed for the granulate, so that these substances are preferably completely absent in the enzyme granulates of the invention.

For preparation of the enzyme granulates of the invention, one advantageously proceeds from the fermentation broth, which can be freed of insoluble accompanying substances, for example by microfiltration. In this, the microfiltration is preferably done as counterflow microfiltration using porous tubes with micropores larger than 0.1 mm, concentrate solution flow rates greater than 2 m/s, and a pressure difference to the permeate side of less than 5 bar, for example as described in European Patent Application No. 200 032. Subsequently, the microfiltration permeate is concentrated, preferably by ultrafiltration, possibly with subsequent vacuum evaporation. In this, the concentrating can be done as described in International Patent Application No. 92/11347 in such a manner that one only obtains a relatively low content of solids of preferably 5-50 wt%, especially 10-40 wt%. The concentrate is added to a dry, powdered to particulate mixture of the above-described additives that has suitably been pre-formulated. The water content of the mixture should be chosen in such a manner that upon processing with stirring and impacting equipment, it is converted to grains of particles that do not stick at room temperature and in using higher pressures can be plastically deformed and extruded. The pourable premixture in principle is processed in a kneader in a known manner and in a connected extruder to produce a plastic mass that is as homogeneous as possible, wherein as a consequence of mechanical working of the mass, it can heat up to temperatures between 40°C-60°C, especially 45-55°C. The products that leave the extruder pass through a perforated disk with a following

strike-off knife and are thereby commind to cylinder-shaped particles of a specific size. The diameter of the holes in the perforated disk are suitably 0.7-1.2 mm, preferably 0.8-1.0 mm. The particles in this form can subsequently be dried and coated with the encapsulating system of the invention. However, it has been shown to be more advantageous to spherodize the cylindrical particles leaving the extruder and chopper prior to encapsulating them; this means to round them off and to remove burrs in suitable equipment. For this, an arrangement is used that consists of a cylindrical vessel with stationary fixed side walls and a rotating friction plate on the bottom. Equipment of this kind is marketed in the field under the trade name Marumerizer® and is described, for example, in German Patent Nos. 21 37 042 and 21 37 043. Subsequently, possibly occurring dusty parts with a particle size of less than 0.1 mm, especially less than 0.4 mm, as well as possible coarse parts with a particle size greater than 2 mm, especially greater than 1.6 mm, can be removed by screening or air separation and can possibly be recycled to the production process. After spherodization, the small spheres are dried continuously or batch-wise using fluidized bed drying equipment at inlet temperatures of preferably 35-50°C, and especially at a product temperature of not more than 42°C to produce a desired a residual moisture content of, for example, 4-10 wt%, especially 5-8 wt%, based on the entire granulate, if they previously had a higher water content.

Instead of, after, or preferably during drying, the encapsulating system of the invention is applied as an outer coating. In a preferred embodiment of the preparation process of the invention, the encapsulation system is applied to the extrudate, with possible cooling, as a heated organic

water-soluble component that is solid at room temperature and which is present as a liquid at a temperature of 5-45°C above the melting point. Preferably, 5-25 wt% of the encapsulating system, based on the finished granulate, is applied as outer coating to the enzyme-containing extrudate.

The enzyme preparation obtained by the process of the invention consists primarily of rounded, uniformly coated, and dust-free particles that generally have a bulk density of 500-900 g/L, especially 650-880 g/L. The 100% granulates of the invention are characterized by very high storage stability, especially at temperatures above room temperature and at high relative humidities as well as by rapid and complete dissolution in the wash bath. The granulates of the invention preferably liberate their enzyme activity in water at 25°C within 3 min, especially within 90 sec to 2 min.

The process of the invention or enzyme granulates prepared by the process of the invention are advantageously used for preparation of particulate, especially powdered detergents or cleaning agents which can be obtained by simple mixing of the enzyme granulates with additional powder components that are usual in such agents. For incorporation into powdered detergents and cleaning agents, the enzyme granulate preferably has an average particle size in the range of 0.8-1.2 mm. The granulates of the invention preferably contain less than 2 wt%, especially at most 1.4 wt%, particles with particle sizes outside the range of 0.4-1.6 mm.

Examples

Example 1

A harvested slurry recovered from fermentation as described in International Patent Application No. 91/2792 with 75000 protease units per g (PU/g), was concentrated after removal of fermentation residues by decanting and microfiltration in ultrafiltration equipment. After additional concentrating by means of vacuum evaporation, the aqueous enzyme suspension contained 700000 PU/g. This protease concentrate was mixed with additives (6 wt% saccharose, 4 wt% cellulose, 5 wt% carboxymethylcellulose with a degree of substitution of 0.65-0.75, 16 wt% wheat flour, 36 wt% corn starch, and 3 wt% polyethylene glycol with an average molecular weight of 2000 (the amounts are based on the resulting mixture in each case), was homogenized, and subsequently converted to granulates in an extruder with a cutting device. The diameter of the holes in the perforated plate in the extruder was 0.85 mm. The length-to-thickness ratio of the granulate particle was 1. After rounding and drying of the granulate, particles with particle size less than 0.4 mm and larger than 1.6 mm were screened out. The particle fraction between 0.4 mm and 1.6 mm was coated with a coating in a type GPCG-5 rotor granulator from Glatt Co., wherein a coating melt of 70 wt% 80-fold ethoxylated C_{16/18} fatty alcohol (Lutensol® manufacturer BASF) and 30 wt% titanium dioxide were used. 16 wt% (based on the enzyme granulate formed) of the melt obtained at 120°C was sprayed onto the enzyme granulate under the following operating conditions:

Amount of enzyme granulate used: 10 kg

Inlet air temperature: 40°C

Product temperature: 42°C

Outlet air temperature: 41°C

Amount of air: 150 m³/h

Rotor: 260 rpm

Dual nozzle spraying air temperature: 120°C

Dosing rate of the coating melt: 50 g/min.

The coating material formed a uniform non-porous film on the granulate surface. To determine the dust abrasion, 60 g of the thus-prepared granulate P1 was placed in a fluidized bed. The waste air from the fluidized bed flowed through a filter. The amount of dust trapped after 40 min residence time of the enzyme granulate under these conditions corresponds to the amount of dust abrasion. In the present case, the dust abrasion at less than 10 mg per filter was negligibly small.

Example 2

Example 1 was repeated but wherein only one coating melt consisting of 20 wt% titanium dioxide, 48 wt% 80-fold ethoxylated C_{16/18} fatty alcohol, 25 wt% 80-fold ethoxylated C_{16/18} fatty acid, and 7 wt% trimethylolpropane that had been reacted with 3 equivalents of propylene oxide and 7 equivalents ethylene oxide per hydroxyl group were used. Here too, a granulate (P2) was obtained with negligibly small dust abrasion.

Example 3

To determine the residue-free dissolution of the enzyme granulate, 1000 mL water (16°dH tempered at 30°C) was placed in a

2000 mL beaker (tall form); a laboratory stirrer with a propeller stirring head was fixed in a central position 1.5 cm from the bottom of the beaker and set into motion at 800 rpm. 8 g of the granulate to be tested were strewn in and stirred for 90 sec. Subsequently, the liquid in the beaker was poured through a screen (mesh width 0.2 mm) of known weight; the beaker was rinsed with as little cold water as possible and after drying at 40°C to constant weight, the screen was weighed. The screening residues (dual determinations) shown in Table II wherein, besides granulates P1 and P2 of the invention, an enzyme granulate V1 of the state of the art was tested for comparison which had the same amount of coating material but which consisted of 78 wt% C₁₈ fatty alcohol, 4% 40-fold ethoxylated C_{16/18} fatty alcohol, and 18 wt% titanium dioxide.

Table II. Enzyme granulate screening residues

<u>Enzyme granulate</u>	<u>Screening residue (wt%)</u>
P1	2.5
P2	2.5
V1	96.0

Claims

1. Enzyme granulate suitable for incorporation into especially powdered detergents or cleaning agents containing enzyme and inorganic and/or organic carrier material and a uniform outer, pigment-containing encapsulating layer, characterized by the fact that the outer encapsulating layer consists of an encapsulating system that contains 5-70 wt% finely

particulate inorganic water-insoluble pigment, 45-90 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature with a melting point in the range of 40-70°C, and up to 20 wt% pourability improving agent.

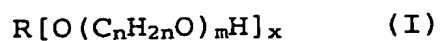
2. Enzyme granulate as per Claim 1, characterized by the fact that the encapsulating system contains 50-85 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature.

3. Enzyme granulate as per Claim 1 or 2, characterized by the fact that the encapsulating system contains 10-50 wt% finely particulate inorganic water-insoluble pigment.

4. Enzyme granulate as per one of Claims 1-3, characterized by the fact that the encapsulating system contains up to 10 wt%, preferably 1-5 wt%, pourability improving agent.

5. Enzyme granulate as per one of Claims 1-4, characterized by the fact that water-soluble substance that is solid at room temperature is a primary, linear, saturated or unsaturated alcohol with 16-22 C atoms that has been etherified with on average 45-120, especially 60-110, mole equivalents of ethylene oxide, an ethoxylated fatty acid, an ethoxylated fatty acid amide, an ethoxylation product of hydroxy-fatty acid esters with 1-6 C atoms in the alcohol part of the ester, wherein the degree of ethoxylation in each case is especially 45-120, or a mixture thereof.

6. Enzyme granulate as per one of Claims 1-5, characterized by the fact that it contains as additional component of the encapsulating material, small amounts of a compound of general Formula I



in which R is an organic group with 3-12 C atoms, especially 4-10 C atoms, n is 2 or 3, m is 1 to 15, and x is 2 or 3.

7. Enzyme granulate as per Claim 6, characterized by the fact that the compounds of Formula I are prepared by reaction of alcohols $R(OH)_x$ with ethylene oxide and/or propylene oxide and contain both ethoxy groups ($n = 2$) as well as 1,2-propoxy groups ($n = 3$), wherein the average number of ethoxy groups per hydroxyl group of the alcohol $R(OH)_x$ is preferably up to 10 and the average number of propoxy groups per hydroxyl group of the alcohol $R(OH)_x$ is preferably up to 5.

8. Enzyme granulate as per one of Claims 1-7, characterized by the fact that the encapsulating system is a mixture of 10-35 wt% water-insoluble inorganic pigment, 10-40 wt%, especially 15-30 wt% ethoxylated fatty acid, 15-77 wt%, especially 27-71 wt% ethoxylated fatty alcohol, and 3-10 wt%, especially 4-8 wt% of the compound of general Formula I.

9. Enzyme granulate as per one of Claims 1-8, characterized by the fact the encapsulating layer contains calcium carbonate, titanium dioxide, zinc oxide, zinc sulfide, white lead, barium carbonate, barium sulfate, aluminum hydroxide, antimony oxide, kaolin, chalk, talc, and/or mica as inorganic pigment.

10. Enzyme granulate as per one of Claims 1-9, characterized by the fact it contains protease, amylase, lipase, and/or cellulase.

11. Enzyme granulate as per one of Claims 1-10, characterized by the fact it contains protease with an activity of 150000 PU to 350000 PU, especially 160000 PU to 300000 PU per gram of enzyme granulate.

12. Process for preparation of an enzyme granulate suitable for incorporation into powdered detergents or cleaning agents

with an average particle size of 0.8-1.4 mm by extrusion of a pre-mixture obtained by mixing of an aqueous enzyme liquid with inorganic and/or organic carrier materials as additives, spherodization of the extrudate in a rounding apparatus, and application of an outer encapsulating layer, wherein an outer encapsulation layer of an encapsulating system that contains 5-70 wt%, especially 10-50 wt% finely particulate inorganic water-insoluble pigment, 45-90 wt%, especially 50-85 wt% water-soluble organic material that is solid at room temperature with a melting point in the range of 40-70°C, and up to 20 wt%, especially 1-5 wt% pourability improving agent, is applied in a fluidized bed of extrudate.

13. Process as per Claim 12, characterized by the fact that the aqueous enzyme liquid is a concentrated fermentation broth possibly freed of insoluble components by microfiltration.

14. Process as per Claim 12 or 13, characterized by the fact that 5-25 wt% of the coating system, based on the finished granulate, is applied to the enzyme-containing extrudate as outer encapsulating layer.

15. Process as per one of Claims 12-14, characterized by the fact that the coating system is applied to the extrudate as a liquid of water-soluble organic material that is solid at room temperature at a temperature of 5-45°C above the melting point.

16. Process as per one of Claims 12-15, characterized by the fact that the encapsulating system is a mixture of 10-35 wt% water-insoluble inorganic pigment, 10-40 wt%, especially 15-30 wt% ethoxylated fatty acid, 15-77 wt%, especially 27-71 wt% ethoxylated fatty alcohol, and 3-10 wt%, especially 4-8 wt% of the compound of general Formula I.

17. Use of an enzyme granulate as per one of Claims 1-11 or which can be obtained by the process of Claims 12-16 for preparation of solid, especially powdered, detergents or cleaning agents.